

REACTIONS DE SUBSTITUTION DES SELS D'ALKOXY-4 PYRIDINIUM

M. JULIA, H. LANGHALS, B. MANSOUR, D. MANSUY et P. MATTEI

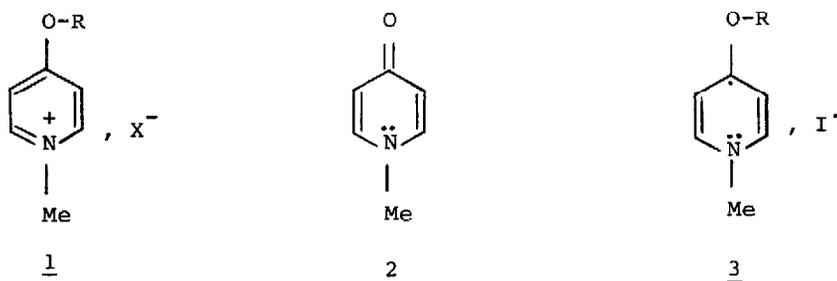
Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, associé au C.N.R.S. n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 14 June 1976; received in UK for publication 9 August 1976)

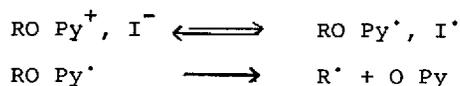
M. Vogel et J.D. Roberts (1) ont étudié la solvolysé de sels d'alkoxy-4 pyridinium 1 : pour les sels où le groupe R correspond à un carbocation très stabilisé comme le cyclopropylméthyl, le mécanisme SN_1 rend bien compte des faits. Lorsque R = benzyl, l'acétolysé de l'iodure (92 h à 109°) donne quantitativement l'acétate de benzyle ($t_{1/2} = 2-3$ h) ; mais le perchlorate correspondant est inchangé dans les mêmes conditions, ce qui montre l'influence de l'anion iodure.

Un autre mécanisme envisagé (1) pour la formation de l'acétate était la substitution SN_2 par l'anion iodure suivie de la solvolysé de l'iodure RI. D'autre part la facilité du transfert d'électrons entre un ion iodure et un noyau pyridinium (2) obligeait à considérer la possibilité d'un mécanisme radicalaire.

Nous avons préparé l'acétate 1a (X = OAc) plus stable que le perchlorate et montré que ce sel reste inchangé après chauffage à 110° dans l'acide acétique (comme le perchlorate). L'acétate de benzyle est obtenu à 160° ($t_{1/2} =$ environ 4 h). On a essayé sans succès de détecter les radicaux (benzyles) intermédiaires en ajoutant du cumène au mélange réactionnel. Par contre si l'on irradie l'acétate 1a (X = OAc) dans un mélange 50/50 (v/v) d'acide acétique et de cumène (lampe à vapeur de mercure haute pression, Philips, "HPK 125 W" avec un filtre pyrex), sous azote 48 h à 50°C, on met en évidence la formation d'acétate de benzyle mais aussi de dibenzyle, benzylcumyle et dicumyle dans les proportions 4/2/1 (7). Il semble donc que, dans ces conditions, des radicaux libres se forment.



a : R = benzyl ; b : R = néopentyl ; c : R = hexène-5 yl-1 ; d : R = octyl-1 ;
e : R = octyl-2 ; f : R = cyclohexyl.



Le simple chauffage à sec de l'iodure 1a (X = I) fournit l'iodure de benzyle qui distille dans ces conditions avec un rendement de 70% (Tableau 1). On observe la même transformation par chauffage à 80°C dans le DMF de l'iodure 1a (Rdt 100%). Il semble donc possible que dans l'acétolyse de l'iodure 1a, l'iodure de benzyle soit un intermédiaire. On peut concevoir le passage des sels 1 (X = I⁻) aux iodures RI correspondants de plusieurs manières, par exemple, solvolysé de 1 avec capture de R⁺ par les ions iodures présents, ou encore, transfert d'électron (2) et couplage entre les radicaux R[·] et I[·], ou capture de R[·] par I⁻ et nouveau transfert d'électrons, ou encore, substitution nucléophile sur 1 par les ions iodures. Nous avons préparé des iodures 1 avec des groupes R susceptibles de fournir des informations sur la nature des intermédiaires formés (R = néopentyl, 1b et hexène-5 yl-1, 1c).

L'iodure 1b est stable dans les conditions : AcOH, 109°, où l'iodure 1a est solvolysé (t 1/2 = 2-3 h) ; il faut atteindre 220° dans ce solvant pour obtenir une vitesse de solvolysé analogue (t 1/2 = 3 h). La pyrolyse de 1b a fourni l'iodure de néopentyle (53%). L'absence d'iodure de t-amyle et le ralentissement observé se comprennent mieux par une substitution S_N2 qu'avec des mécanismes par cations ou radicaux. La pyrolyse du dérivé hexényloxy 1c a fourni l'iodo-1 hexène-5 sans trace décelable de l'isomère iodométhyl-cyclopentane qu'aurait pu fournir une cyclisation radicalaire (3).

Ces substitutions nucléophiles sur des sels d'alkoxy-4 pyridinium sont apparentées aux substitutions par des thiolates de sels de benzyloxy-2 pyridinium, récemment décrites par Mukaiyama et al. (4).

L'obtention facile d'iodures d'alkyle par chauffage des sels 1 semblait peu compatible avec les résultats de G.H. Schmid et A.W. Wolkoff (5) qui obtiennent les oléfines correspondant aux groupes R dans des conditions apparemment semblables.

Une étude soignée des conditions expérimentales a montré l'influence des quantités de réactifs mis en oeuvre, de l'allure et de la durée du chauffage, de la pression dans l'appareil et de la hauteur de la colonne à franchir pour la distillation. A volonté on peut obtenir l'oléfine ou l'iodure. Il semble qu'une mise au point doive être faite dans chaque cas particulier. Avec les dérivés cyclohexaniques toutefois, le rendement en iodures est resté faible, le produit principal est le cyclohexène (Tableau 1).

R	Conditions opératoires	Oléfines	Iodures
benzyl <u>1a</u>	140°C-12 mm	-	iodure de benzyle 70%
hexène-5 yl-1 <u>1c</u>	170°C-10 mm	bi-allyle 5%	iodo-1 hexène-5 70%
octyl-1 <u>1d</u>	170°C-10 ⁻³ mm	octène-1 5%	iodo-1 70%
octyl-2 <u>1e</u>	170°C-760 mm	octène-1 60%	octane 10%
	170°C-5.10 ⁻³ mm	octène-1 5%	iodo-2 octane 22%
		t.octène-2 53%	
		c.octène-2 19%	
		77%	
cyclohexyle <u>1f</u>	170°C-10 mm	cyclohexène 95%	iodure de 1%
	170°C-10 ⁻³ mm	cyclohexène 95%	cyclohexyle 5%

Tableau I : Pyrolyse des iodures de N-méthyl alkoxy-4 pyridinium.

t. = trans ; c. = cis.

La formation d'oléfine n'est pas étonnante. En effet avec chaque molécule d'iodure d'alkyle RI apparaît une molécule de N-méthyl γ -pyridone. Ce composé est analogue au DMF, or on sait que dans le DMF et les solvants aprotiques polaires apparentés les ions halogénures sont de très efficaces agents de déshydrohalogénéation (6). Nous avons vérifié que le chauffage de l'iodo-1 octane avec 1 mole de N-méthyl γ -pyridone (170°C, 3 h; 1 at.) conduit à la formation d'octène-1 avec un rendement de 75%.

Conclusion : Les sels d'alkoxy-4 pyridinium se prêtent donc bien à des réactions de substitution nucléophile, avec la N-méthyl γ -pyridone comme groupe partant. Nous avons montré que l'on peut ainsi passer des alcools aux iodures ou aux oléfines correspondantes. Le mécanisme de formation des iodures est vraisemblablement de type SN_2 .

REFERENCES

- (1) M. Vogel et J.D. Roberts, J. amer. chem. Soc., 88, 2262 (1966).
- (2) E.M. Kosower, J. amer. chem. Soc., 80, 3253 (1958) et mémoires suivants.
- (3) R.C. Lamb, P.W. Ayers et M.K. Toney, J. amer. chem. Soc., 85, 3483 (1963).
M. Julia, Pure & Applied Chemistry, 40, 553 (1974).
- (4) T. Mukaiyama, Angew. Chem., 88, 111 (1976) en particulier note 42.
- (5) G.H. Schmid et A.W. Wolkoff, Canad. J. Chem., 50, 1181 (1972).
- (6) A.J. Parker, Quart. Rev., 16, 163 (1962).
- (7) Des irradiations témoins, sans acétate de benzyloxy pyridinium, mais en présence ou non d'acétate de benzyle n'ont fourni que de très faibles quantités de dicumyle.